

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-25765  
(P2002-25765A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 0 2	C 0 9 K 11/06	6 0 2 4 K 0 2 9
	6 6 0		6 6 0 4 K 0 3 0
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	N
16/30		16/30	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-208014(P2000-208014)

(22) 出願日 平成12年7月10日 (2000.7.10)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「平成11年度地域コンソーシアム研究開発事業 (新有機エレクトロルミネッセンスデバイスの創成技術に関する研究開発)」再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 597000489

九州松下電器株式会社

福岡県福岡市博多区美野島四丁目1番62号

(71) 出願人 599131686

中島 寛

福岡県福岡市西区豊浜1丁目17番12号

(72) 発明者 小松 隆宏

福岡県福岡市博多区美野島四丁目1番62号

九州松下電器株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

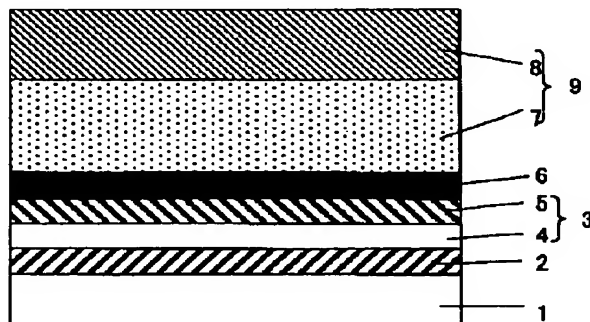
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の上部に、ダークスポット成長を完全に抑制することが可能な膜厚まで形成でき、かつ緻密で外部からの水分、酸素等の侵入を防ぐことが可能な保護部を有する信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、素子上部に配置した保護部9をシリコン窒化酸化物8を含む2種以上の物質からなる積層構造体としたものである。この構成によって、応力により素子部を破壊することなく厚膜の保護部を簡単に形成することができ、外部からの水分、酸素等の侵入を完全に防止することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明または半透明の基板上に、少なくとも正孔を注入する陽極と、発光領域を有する発光層と、電子を注入する陰極を備え、さらに上部に保護部を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記保護部が 2 種以上の材料からなる積層構造体であり、かつ前記保護部の少なくとも一部分にシリコン窒化酸化物が使用されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】前記保護部がシリコン窒化酸化物と、それより内部応力の小さい層との積層構造体であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】前記保護部が有機物とシリコン窒化酸化物との積層構造体であることを特徴とする請求項 1、2 いずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】前記有機物が、高分子材料であることを特徴とする請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】前記保護部の大きさが素子発光部の面積よりも大きく、かつ保護部においてシリコン窒化酸化物の面積が最も大きいことを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】前記シリコン窒化酸化物が ECR プラズマスパッタリング法、または、ECR プラズマ CVD 法によって成膜されることを特徴とする請求項 1～5 いずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の表示装置や表示装置の光源又はバックライト、若しくは光通信機器に使用される発光素子等に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子とは、固体蛍光性物質の電界発光を利用した発光デバイスであり、これまでは主に無機系材料を発光体として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライト等に利用されてきた。

【0003】一方、有機材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子についても古くから様々な検討が行われてきたが、発光効率が非常に悪いことから本格的な実用化研究へは進展しなかった。

【0004】しかし、1987年にコダック社の C. W. Tang らにより、有機材料を正孔輸送層と発光層の 2 層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提案され、10V 以下の低電圧にもかかわらず 1000 cd/m<sup>2</sup> 以上の高い発光

輝度が得られることが明らかとなった〔C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913 等参照〕。これ以降、有機エレクトロルミネッセンス素子が俄然注目され始め、同様な機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子についての研究が盛んに行われるようになり、現在では一部で実用化されるまでになった。

【0005】ここで、従来の一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構成について図 3 を用いて説明する。

【0006】図 3 は従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。

【0007】図 3 において、1 は基板、2 は陽極、3 は有機薄膜層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は陰極である。

【0008】図 3 に示すように有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラス等の透明または半透明の基板上にスパッタリング法や抵抗加熱蒸着法等により形成された ITO 等の透明な導電性膜からなる陽極 2 と、陽極 2 上に同じく抵抗加熱蒸着法等により形成された N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (以下、TPD と略称する) 等からなる正孔輸送層 4 と、正孔輸送層 3 上に抵抗加熱蒸着法等により形成された 8-Hydroxyquinoline Aluminum (以下、Alq<sub>3</sub> と略称する。) 等からなる発光層 5 と、発光層 5 上に抵抗加熱蒸着法等により形成された 100 nm ~ 300 nm の膜厚の金属膜からなる陰極 6 と、を備えている。

【0009】上記構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極 2 をプラス極、また陰極 6 をマイナス極として直流電圧又は直流電流を印加すると、陽極 2 から正孔輸送層 4 を介して発光層 5 に正孔が注入され、陰極 6 から発光層 5 に電子が注入される。発光層 5 では正孔と電子の再結合が生じ、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行する際に発光現象が起こる。

【0010】このような有機エレクトロルミネッセンス素子は特性向上のため陰極として活性が高い合金材料を使用する場合が多く、空気中の水分や酸素との反応による腐食や酸化を生じ易い。このような陰極の劣化は、発光層内に存在するダークスポット (D. S.) と呼ばれる未発光部を著しく成長させ、有機エレクトロルミネッセンス素子における経時的な特性劣化の原因となっている。

【0011】また、陰極に限らず、発光層や正孔輸送層等の有機薄膜層に用いられる有機材料についても、一般に水分や酸素との反応によって構造の変化を生じるため、同様にダークスポットの成長を招く原因となる。

【0012】本願発明者らは、ダークスポットの成長に関して様々な観点から検討した結果、例えば $10^{-4}$ Torr程度の真空中に存在するような極微量の水分であっても、ダークスポットの成長を促進させてしまうことを発見した。したがって、ダークスポットの成長を完全に抑制し、有機エレクトロルミネッセンス素子の耐久性や信頼性を高めるためには、陰極や有機薄膜層に用いる材料と水分や酸素との反応を防止するために、有機エレクトロルミネッセンス素子全体が封止されている必要がある。

【0013】この有機エレクトロルミネッセンス素子の封止については、これまで多くの検討が行われてきた。例えば特開平5-089959号公報に開示されているように、絶縁性無機化合物からなる保護膜を形成した後、電気絶縁ガラス又は電気絶縁性気密流体によりシールドする方法や、特開平6-176867号公報や特開平9-148066号公報に記載の封着した気密容器内に乾燥剤を封入する方法等がある。しかしながら、これらの方法はいずれも有機エレクトロルミネッセンス素子の特徴である薄型化を損なうだけでなく、今後需要が高まると予想されるフィルム化には対応が困難である。

【0014】また、フィルム化に対応した封止法としては、保護膜を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を被覆することが提案されており、例えば特開平10-261487号公報では $\text{Si}_3\text{N}_4$ やダイヤモンド様炭素膜等をECRプラズマCVD法により有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面に形成する方法が開示されている。

【0015】本願発明者らは、ダークスポットの成長機構についても解析を重ねた結果、ダークスポットの中心部には核となる物質が存在し、この核部を介して水分が素子部へと進入することが原因であることを発見した。ところがこの核はサブミクロンの非常に小さなものから、数十ミクロン単位の非常に大きなものまであり、これら全ての核への水分の侵入を防ぐには、保護膜として(1)膜単体での透湿性が低いこと、(2)厚膜形成が可能なこと、が必要不可欠となる。しかしながら、上述したようなこれまでの方法では(1)(2)共に満足できる保護膜の提案はなされていなかった。

【0016】また、本願発明者らはダークスポット成長と同様な現象として、発光面端部から非発光領域が次第に成長していくことを発見した。これは有機エレクトロルミネッセンス素子の端部では有機材料が剥き出しになっており、そこから水分が進入することに起因するものであり、特に高精細のドット状に発光面を形成した場合ではその影響が非常に大きなものとなる。しかしながら、このような発光面端部からの非発光領域成長を抑制する方法はこれまでのところ提案されていなかった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように有機エレクト

トルミネッセンス素子のダークスポットの成長を完全に抑制し、かつフィルム化、薄型化等にも対応した封止法や、さらには発光面端部からの非発光領域成長を抑制する方法は現在までのところ確立されていない。

【0018】本発明は上記課題を解決するものであり、有機エレクトロルミネッセンス素子の上部に、ダークスポット成長を完全に抑制することが可能な膜厚まで形成でき、かつ緻密で外部からの水分、酸素等の侵入を防ぐことが可能な保護部を有する信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、素子上部に配置した保護部をシリコン窒化酸化物を含む2種以上の物質からなる積層構造体としたものである。この構成によって、応力により素子部を破壊することなく厚膜の保護部を簡単に形成することができ、外部からの水分、酸素等の侵入を完全に防止することが可能となる。

20 【0020】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、透明または半透明の基板上に、少なくとも正孔を注入する陽極と、発光領域を有する発光層と、電子を注入する陰極を備え、さらに上部に保護部を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、保護部が2種以上の物質からなる積層構造体であり、かつ保護部の少なくとも一部分にシリコン窒化酸化物が使用されたことを特徴としたものであり、素子部を破壊することなく厚膜化した保護部により外部からの水分、酸素等の進入を完全に防ぐことが可能になるため、ダークスポットの成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

30

【0021】このシリコン窒化酸化物は、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ に比べ応力が小さいためデバイスへの影響を低く抑えることが可能である。また、その透湿性も $\text{SiO}_2$ より優れており、高耐湿性を必要とする有機エレクトロルミネッセンス素子の封止には最適である。

【0022】しかし、 $\text{SiON}$ の応力は小さいとは言え、単体で有機エレクトロルミネッセンス素子に必要な厚膜を形成することは非常に困難であるため他の材料との組み合わせで保護部を形成する必要がある。

【0023】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1において、保護部がシリコン窒化酸化物と、それより内部応力の小さい層との積層構造体であることを特徴としたものであり、シリコン窒化酸化物により保護部の低透湿化が、また内部応力の小さい物質により厚膜化が可能になり、ダークスポットの成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

50

【0024】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項

1, 2において、保護部が有機物とシリコン窒化酸化物の積層構造体であることを特徴としたものであり、厚膜化が容易な有機物と、シリコン窒化酸化物とを組み合わせることにより厚膜の保護膜を比較的簡単に形成することができ、ダークスポットの成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0025】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項3において、有機物が、高分子材料であることとしたものであり、塗布法等により厚膜を比較的容易に形成でき、ダークスポットの成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0026】本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1～4において、保護部の大きさが素子発光部の面積よりも大きく、かつ保護部においてシリコン窒化酸化物の面積が最も大きいことを特徴としたものであり、低透湿のシリコン窒化酸化物により素子発光部および保護部形成材料を完全に覆うことで、保護部端部からの水分の進入を抑えることができ、非発光領域の成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0027】本発明の請求項6に記載の発明は、請求項1～5において、シリコン窒化酸化物がECRプラズマスパッタリング法、またはECRプラズマCVD法によって成膜されることを特徴としたものであり、低透湿膜を低温で形成することが可能であるため、素子部を破壊することなく、安定して保護部を形成することができる。

【0028】上記有機エレクトロルミネッセンス素子の基板としては、透明又は半透明なガラス、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン等が用いることができる。更に、これらの材料を薄膜とした可撓性を有するものやフレキシブル基板でも良い。なお、本発明において、透明または半透明なる定義は、有機エレクトロルミネッセンス素子による発光の視認を妨げない程度の透明性を示すものである。

【0029】また、陽極としては、ITO、ATO（Sbをドーブした $\text{SnO}_2$ ）、AZO（Alをドーブした $\text{ZnO}$ ）等が用いられる。

【0030】また、有機薄膜層は、発光層のみの単層構造の他に、正孔輸送層と発光層又は発光層と電子輸送層の2層構造や、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の3層構造のいずれの構造でもよい。但し、このような2層構造又は3層構造の場合には、正孔輸送層と陽極が、又は電子輸送層と陰極が接するように積層して形成される。

【0031】また、発光層としては、可視領域で蛍光特性を有し、かつ成膜性の良い蛍光体からなるものが好ましく、 $\text{Alq}_3$ やBe-ベンゾキノリノール（BeBq<sub>2</sub>）の他に、2, 5-ビス（5, 7-ジ-*t*-ベンチ

ル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス（5, 7-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕スチルベン、2, 5-ビス（5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフィン、2, 5-ビス〔5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル〕-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4-ジフェニルチオフエン、2, 5-ビス（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、4, 4'-ビス（2-ベンゾオキサゾリル）ビフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）フェニル〕ベンゾオキサゾリル、2-〔2-（4-クロロフェニル）ビニル〕ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-（*p*-フェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-〔2-〔4-（2-ベンゾイミダゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール、2-〔2-（4-カルボキシフェニル）ビニル〕ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤や、トリス（8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）マグネシウム、ビス（ベンゾ〔f〕-8-キノリノール）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノール）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウム、ポリ〔亜鉛-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリノール）メタン〕等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物や、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-（3-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（4-メチルスチリル）ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス（2-エチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（3-エチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物や、2, 5-ビス（4-メチルスチリル）ピラジン、2, 5-ビス（4-エチルスチリル）ピラジン、2, 5-ビス〔2-（1-ナフチル）ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス（4-メトキシスチリル）ピラジン、2, 5-ビス〔2-（4-ビフェニル）ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス〔2-（1-ピレニル）ビニル〕ピラジン等のジスチルピラジン誘導体や、ナフトアルイミド誘導体や、ペリレン誘導体や、オキサジアゾール誘導体や、アルダジン誘導体や、シクロペンタジエン誘導体や、スチリルアミン誘導体や、クマリン系誘導体や、芳香族ジメチリデン誘導体等が用いられる。さら

に、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等も用いられる。

【0032】また、正孔輸送層としては、正孔移動度が高く、透明で成膜性の良いものが好ましくTPDの他に、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物や、1, 1-ビス{4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサン、4, 4', 4'-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(*p*-トリル)-*p*-フェニレンジアミン、1-(N, N-ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-*m*-トリル-4, N, N-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-4, 4'-ジアミン、4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミンや、4-ジ-*p*-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチル]スチルベン等のスチルベン化合物や、トリアゾール誘導体や、オキサジゾール誘導体や、イミダゾール誘導体や、ポリアリールアルカン誘導体や、ピラゾリン誘導体や、ピラゾロン誘導体や、フェニレンジアミン誘導体や、アニールアミン誘導体や、アミノ置換カルコン誘導体や、オキサゾール誘導体や、スチリルアントラセン誘導体や、フルオレノン誘導体や、ヒドラゾン誘導体や、シラザン誘導体や、ポリシラン系アニリン系共重合体や、高分子オリゴマーや、スチリルアミン化合物や、芳香族ジメチルジニ系化合物や、ポリ3-メチルチオフェン等の有機材料が用いられる。また、ポリカーボネート等の高分子中に低分子の正孔輸送層用の有機材料を分散させた、高分子分散系の正孔輸送層も用いられる。

【0033】また、電子輸送層としては、1, 3-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリルフェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体等が用いられる。

【0034】また、陰極としては、仕事関数の低い金属もしくは合金が用いられ、Al、In、Mg、Ti等の金属や、Mg-Ag合金、Mg-In合金等のMg合金や、Al-Li合金、Al-Sr合金、Al-Ba合金等のAl合金等が用いられる。

【0035】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0036】(実施の形態1) 本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子について述べる。

【0037】図1は、本発明の一実施の形態における有

機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。

【0038】図1において、基板1、陽極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、陰極6は従来技術で説明した従来例と基本的に同様のものであるので、同一の符号を付して説明を省略する。また9は保護部であり、有機材料7とシリコン窒化酸化物(SiON)8との積層構造体である。

【0039】図1に示したように、本実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子は、保護部以外の構成材料、形成法等は従来素子とほぼ同じである。

【0040】本実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子が、従来例と異なっているのは、陰極上部に設けた保護部が有機材料とシリコン窒化酸化物(SiON)の積層構造体となっている点である。これにより応力等により有機エレクトロルミネッセンス素子を破壊することなく保護部を厚膜化することが可能となり、ダークスポットの成長を抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0041】なお、本実施の形態においても、有機薄膜層が正孔輸送層と発光層からなる2層構造の場合について説明したが、その構造については前述のように、特にこれに限定されるものではない。

【0042】同様に保護部の構成についても有機材料とシリコン窒化酸化物(SiON)からなる2層構造の場合についてのみ説明したが、その構成については特にこれに限定されるものではなく、厚膜化と低透湿性を両立できるものであれば有機材料/シリコン窒化酸化物(SiON)/有機材料、シリコン窒化酸化物(SiON)/有機材料/シリコン窒化酸化物(SiON)の3層構造等、構成、順番等はどのようなものであってもよい。

【0043】また、この保護部に使用される有機材料としては前述した有機エレクトロルミネッセンス素子の構成材料や、ポリパラキシリレン、ポリクロロパラキシリレン、ポリイミド等の高分子材料等、低応力で厚膜化が可能なるものであればどのようなものであってもよい。

【0044】(実施の形態2) 本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子について述べる。

【0045】図2は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。

【0046】図2において、基板1、陽極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、陰極6は従来例と同様のものであるので、同一の符号を付して説明を省略する。また実施の形態1と同様に9は保護部であり、有機材料7とシリコン窒化酸化物(SiON)8との積層構造体からなる。

【0047】図2に示したように、本実施の形態においても有機エレクトロルミネッセンス素子は、保護部以外の構成材料、形成法等は従来素子と同様である。

【0048】本実施の形態における有機エレクトロルミ

ネッセンス素子が、従来例と異なっているのは、陰極上部に設けた保護部が有機材料とシリコン窒化酸化物 (SiON) の積層構造体となっており、かつこのシリコン窒化酸化物 (SiON) が他の保護部形成材料よりも面積が大きく素子端部まで被覆している点である。これにより素子上部からの水分進入だけでなく、端部からの進入も抑制することが可能となり、ダークスポットの成長だけでなく発光面端部非発光領域の成長も抑えた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0049】なお、本実施の形態においても、有機薄膜層が正孔輸送層と発光層からなる2層構造の場合について説明したが、その構造については前述のように特にこれに限定されるものではない。

【0050】同様に保護部の構成についても有機材料とシリコン窒化酸化物 (SiON) からなる2層構造の場合についてのみ説明したが、その構成については特にこれに限定されるものではなく、厚膜化と低透湿性を両立できるものであれば有機材料/シリコン窒化酸化物 (SiON) /有機材料、シリコン窒化酸化物 (SiON) /有機材料/シリコン窒化酸化物 (SiON) の3層構造等、構成、順番等はどのようなものであってもよい。

#### 【0051】

【実施例】(実施例1) スパッタリング法により、ガラス基板上に膜厚160nmのITO膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像してレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。次に、このガラス基板を60℃で50%の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングした後、レジスト膜も除去し、所定のパターンのITO膜からなる陽極が形成されたガラス基板を得た。

【0052】次に、このガラス基板を、洗剤(フルウチ化学社製、セミコクリーン)による5分間の超音波洗

エポキシ樹脂膜厚(μm)	0	0	0.5	1.5	2.5	4.5	9.5	29.5
SiON膜厚(μm)	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
発光安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
成長ダークスポット数	x	x	x	Δ	Δ→○	○	◎	◎

【0060】(表1)の結果から明らかなように、エポキシ樹脂+シリコン窒化酸化物(SiON)で保護した素子では、保護部の厚さを厚くすることにより、成長するダークスポット数は減少し、特に5μm以上ではその効果が顕著であった。

【0061】また、発光安定性についても検討を行ったが、樹脂厚を厚くしても短絡、剥離等の素子部への悪影響はなく安定発光が可能であった。

【0062】更に、保護部の厚さを10μm以上としたものではダークスポットの成長をほぼ完全に抑制することが可能となった。

\* 浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1(体積比)に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素ブローでガラス基板に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。

【0053】次に、ガラス基板の陽極側の表面に、 $2 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度まで減圧した抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層としてTPDを約50nmの膜厚で形成した。

【0054】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を約60nmの膜厚で形成した。なお、TPDとAlq<sub>3</sub>の蒸着速度は、共に0.2nm/sであった。

【0055】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、発光層上に15at%のLiを含むAl-Li合金を蒸着源として、陰極を150nmの膜厚で成膜した。

【0056】この有機エレクトロルミネッセンス素子の上部に、スピンコート法若しくはスクリーン印刷法により光硬化性エポキシ樹脂(スリーボンド社製、30Y-296G)を任意の厚さに塗布し、その後高圧水銀ランプにて樹脂を硬化した。さらにその上部にECRプラズマスパッタリング法によりシリコン窒化酸化物(SiON)を0.5μm積層した素子を形成した。

【0057】なお成膜条件は膜の内部応力が小さくなるよう、マイクロ波パワー(microwave power)=300W、RFパワー=100W、ガス流量(Ar)=16sccm、Flow Rate Ratio O<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)=0.05とした。

【0058】このようにして得られた素子について、保護部構成及びその膜厚と発光安定性、成長するダークスポット数との関係を調べた結果を(表1)に示す。

#### 【0059】

【表1】

エポキシ樹脂膜厚(μm)	0	0	0.5	1.5	2.5	4.5	9.5	29.5
SiON膜厚(μm)	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
発光安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
成長ダークスポット数	x	x	x	Δ	Δ→○	○	◎	◎

【0063】(実施例2) 実施例1と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、(1)エポキシ樹脂(9.5μm)+シリコン窒化酸化物(SiON)(0.5μm)で保護し、エポキシ樹脂の面積がシリコン窒化酸化物(SiON)に比べ大きいもの、(2)エポキシ樹脂(9.5μm)+シリコン窒化酸化物(SiON)(0.5μm)で保護し、シリコン窒化酸化物(SiON)の面積がエポキシ樹脂に比べ大きく、素子端部がシリコン窒化酸化物(SiON)によって完全に覆われているもの、の2種類の素子を作製した。

【0064】以上の素子を60℃90%RHの環境下で保存し、保護部の構成、形状と、ダークスポット及び発光面端部非発光領域の成長との関係について調べた。結果 \*

\*果を(表2)に示す。

【0065】

【表2】

保護部構成	ダークスポット成長			発光面端部非発光領域成長		
	100時間	500時間	1000時間	100時間	500時間	1000時間
(1)エポキシ樹脂(9.5 $\mu$ m) SiON(0.5 $\mu$ m) 面積:エポキシ樹脂>SiON	◎	◎	◎	○	△	×
(2)エポキシ樹脂(9.5 $\mu$ m) SiON(0.5 $\mu$ m) 面積:エポキシ樹脂<SiON	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0066】(表2)の結果から明らかなように、いずれの素子においても、SiONの大きさにかかわらず素子上部からの水分進入はほぼ完全に抑えられており、1000時間後においてもダークスポットの成長は見られなかった。

【0067】一方、発光面端部からの水分進入による非発光領域の成長については、エポキシ樹脂+SiONであってもSiONの面積が小さく素子端部がSiONによって覆われていない素子では、次第に水分が進入し非発光領域の成長が確認された。

【0068】これに対し、同じエポキシ樹脂+SiONであってもSiONの面積がエポキシ樹脂よりも大きく素子端部がSiONによって完全に覆われている素子では、長時間の保存においても水分の進入はなく非発光領域の成長も見られなかった。

【0069】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば有機エレクトロルミネッセンス素子の上部に、ダークスポットの成長を完全に抑制することが可能な膜厚まで形成でき、かつ緻密で外部からの水分、酸素等の進入を防ぐことが

可能な保護部を設けることにより信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図

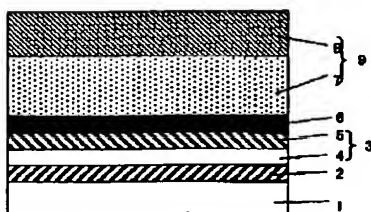
【図2】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図

【図3】従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図

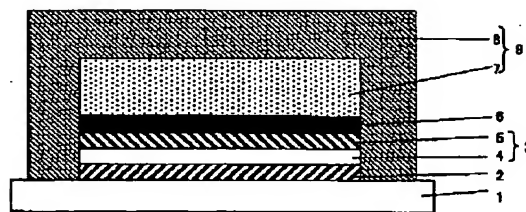
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機薄膜層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 陰極
- 7 有機材料
- 8 シリコン窒化酸化物(SiON)
- 9 保護部

【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H 0 5 B 33/10

33/14

F I

H 0 5 B 33/10

33/14

テーマコード (参考)

A

(72) 発明者 行徳 明

福岡県福岡市博多区美野島四丁目 1 番 62 号

九州松下電器株式会社内

(72) 発明者 濱野 敬史

福岡県福岡市博多区美野島四丁目 1 番 62 号

九州松下電器株式会社内

(72) 発明者 中島 寛

福岡県福岡市西区豊浜 1 丁目 17 番 12 号

F ターム (参考) 3K007 AB11 AB13 AB18 BB01 CA01

CA05 CA06 CB01 DA01 DB03

EA01 EB00 FA01 FA02

4K029 AA09 AA24 BA41 BC07 BD00

CA05 DC48 FA07

4K030 BA29 BA35 CA06 CA12 FA02

LA18



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025765

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/04  
C09K 11/06  
C23C 14/34  
C23C 16/30  
H05B 33/10  
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-208014

(71)Applicant : KYUSHU MATSUSHITA DENKI KK  
NAKAJIMA HIROSHI

(22)Date of filing : 10.07.2000

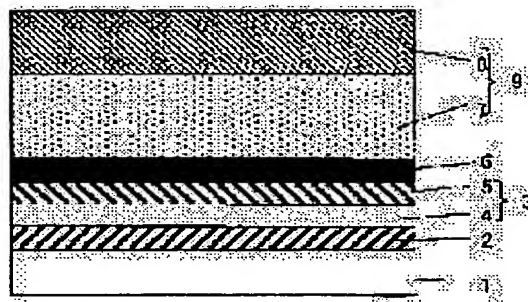
(72)Inventor : KOMATSU TAKAHIRO  
GYOTOKU AKIRA  
HAMANO TAKASHI  
NAKAJIMA HIROSHI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element of high reliability, having a protection part formed in the upper part of the electroluminescent element to allow film formation until a thickness for suppressing the dark spot grows perfectly and so dense as to prevent infiltration of moisture, oxygen, etc., from the outside and provide a manufacturing method of the device.

**SOLUTION:** The protection part 9 of the organic electroluminescent element is provided over the element and embodied in a laminate structure consisting of two or more substances including silicon nitride oxide 8. This constitution allows the protection part with a large film thickness to be formed readily, without destroying the element par with the stress and can completely preclude infiltration of moisture, oxygen, etc., from the outside.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Organic electroluminescent element which is the organic electroluminescent element which is equipped with the anode plate which pours in an electron hole at least on a transparent or translucent substrate, the luminous layer which has a luminescence field, and the cathode which pours in an electron, and has the protection section in the upper part further, and is the laminated-structure object with which the aforementioned protection section consists of two or more sorts of material, and is characterized by a silicon nitriding oxide being used by a part of aforementioned protection section [ at least ].

[Claim 2] Organic electroluminescent element according to claim 1 characterized by the aforementioned protection section being the laminated-structure object of a silicon nitriding oxide and a layer with internal stress smaller than it.

[Claim 3] The claim 1, organic electroluminescent element given [ any 1 ] in two which are characterized by the aforementioned protection section being the laminated-structure object of the organic substance and a silicon nitriding oxide.

[Claim 4] Organic electroluminescent element according to claim 3 to which the

aforementioned organic substance is characterized by being polymeric materials.

[Claim 5] Organic electroluminescent element the claim 1 characterized by the size of the aforementioned protection section being larger than the area of an element light-emitting part, and the area of a silicon nitriding oxide being the largest in the protection section - given [ any 1 ] in four.

[Claim 6] The manufacture method of organic electroluminescent element the claim 1 characterized by forming the aforementioned silicon nitriding oxide by the efficient consumer response plasma sputtering method or the efficient consumer response plasma CVD method - given [ any 1 ] in five.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the organic electroluminescent element used for the light emitting device used for the light source of various display or display, a back light, or an optical-communication device, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electroluminescent element is a luminescence device using the electroluminescence of the solid-state

fluorescence nature matter, and inorganic electroluminescent element using an inorganic system material as an emitter was mainly put in practical use, and it is used for the back light of a liquid crystal display etc. until now.

[0003] On the other hand, although examination various for many years also about the electroluminescent element using the organic material had been performed, luminous efficiency did not progress to full-fledged utilization research from a very bad thing.

[0004] However, the organic electroluminescent element which will have the laminated structure of the functional discrete type which divided the organic material into two-layer [ of an electron hole transporting bed and a luminous layer ] by C.W.Tang and others of KODAKKU in 1987 was proposed, and it became clear that two or more 1000 cd/m high luminescence brightness is obtained in spite of the low battery not more than 10V [refer to C.W.Tang and S.A.Vanslyke:Appl.Phys.Lett and 51 (1987) 913 grade]. After this, \*\*\*\* attention of the organic electroluminescent element begins to be carried out, and research on the organic electroluminescent element which has the laminated structure of the same functional discrete type came to be done briskly, and by the time it was put in practical use partly now, it became.

[0005] Here, the composition of the

conventional general organic electroluminescent element is explained using drawing 3.

[0006] Drawing 3 is the important section cross section of the conventional organic electroluminescent element.

[0007] For an anode plate and 3, as for an electron hole transporting bed and 5, in drawing 3, an organic thin film layer and 4 are [ 1 / a substrate and 2 / a luminous layer and 6 ] cathode.

[0008] As shown in drawing 3, organic electroluminescent element The anode plate 2 which consists of transparent conductive films, such as ITO formed of the sputtering method, the resistance heating vacuum deposition, etc. on transparent or translucent substrates, such as glass N and N' which were formed of the resistance heating vacuum deposition etc. the same on an anode plate 2 - diphenyl-N and N' -- the - screw (3-methylphenyl) -1 and 1' - diphenyl -4 and 4' -- with the electron hole transporting bed 4 which consists of a - diamine (it is hereafter called TPD for short) etc. 8-Hydroxyquinoline Aluminum formed of the resistance heating vacuum deposition etc. on the electron hole transporting bed 3 (it is hereafter called Alq3 for short.) etc. -- from -- it has the becoming luminous layer 5 and the cathode. 6 which consists of a metal membrane of the 100nm - 300nm thickness formed of the resistance heating vacuum deposition etc. on the

luminous layer 5

[0009] When direct current voltage or a direct current is impressed by making cathode 6 into a minus pole, making as a plus pole the anode plate 2 of the organic electroluminescent element which has the above-mentioned composition, an electron hole is poured into a luminous layer 5 through the electron hole transporting bed 4 from an anode plate 2, and an electron is poured into a luminous layer 5 from cathode 6. In a luminous layer 5, the reunion of an electron hole and an electron arises, and in case the exciton generated in connection with this shifts to a ground state from an excitation state, luminescence happens.

[0010] Such organic electroluminescent element uses the charge of an alloy with activity high as cathode in many cases for the improvement in a property, and tends to produce the corrosion and oxidization by the reaction with moisture or oxygen in air. Degradation of such cathode grows up remarkably the non-light-emitting part called dark spot (D. S.) which exists in a luminous layer, and causes property degradation with time in organic electroluminescent element.

[0011] Moreover, also about the organic material used for organic thin film layers, such as not only cathode but a luminous layer, and an electron hole transporting bed, since change of structure is generally produced by the reaction with moisture or oxygen, it becomes the cause which

causes growth of a dark spot similarly.

[0012] Even if invention in this application persons were the moisture of a ultralow volume which exists in the vacuum of about 10 to 4 Torrs as a result of considering growth of a dark spot from various viewpoints, they discovered promoting growth of a dark spot. Therefore, in order to prevent the reaction of material, and the moisture and oxygen which are used for cathode or an organic thin film layer in order to suppress growth of a dark spot completely and to raise the endurance and reliability of organic electroluminescent element, the organic whole electroluminescent element needs to be closed.

[0013] Examination of the former many has been performed about closure of this organic electroluminescent element. For example, after forming the protective coat which consists of an insulating inorganic compound as indicated by JP,5-089959,A, there is the method of enclosing a drying agent in the airtight container which the publication sealed in the method, JP,6-176867,A, and JP,9-148066,A which are shielded with electric insulation glass or an electric insulation airtight fluid etc. However, each of these methods is difficult to correspond for film-izing it not only spoils thin shape-ization which is the feature of organic electroluminescent element, but expected that need will increase from now on.

[0014] Moreover, the way forming a protective coat and covering organic electroluminescent element as a closing method corresponding to film-izing is proposed, for example, it forms  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a diamond film, carbon film, etc. in the outside surface of organic electroluminescent element by the efficient consumer response plasma CVD method in JP,10-261487,A is indicated.

[0015] The matter used as a nucleus existed in the core of a dark spot, and invention-in-this-application persons discovered that it was because moisture advances to the element section through this hole, as a result of repeating analysis also about the growth mechanism of a dark spot. However, in order for there to be this nucleus from a submicron, very small thing to the very big thing of dozens of micron unit and to prevent the invasion of the moisture to all these nuclei, the moisture permeability in (1) film simple substance being low as a protective coat and possible (2) thick-film formation \*\* become indispensable. However, the proposal of a protective coat which can be satisfied [ with an old method which was mentioned above ] of (1) and (2) was not made.

[0016] Moreover, invention-in-this-application persons discovered that the field non-emitting light grew gradually from a luminescence side edge as the same phenomenon as

dark-spot growth. At the edge of organic electroluminescent element, the organic material is unreserved, and this originates in moisture advancing from there, and will become very big [ the influence ] in the case where a luminescence side is especially formed in the shape of [ high definition ] a dot. However, the method of suppressing the non-emitting light field growth from such a luminescence side edge was not proposed in an old place.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, growth of the dark spot of organic electroluminescent element is suppressed completely, and neither the closing method corresponding to film-izing, thin-shape-izing, etc. nor the method of suppressing the non-emitting light field growth from a luminescence side edge further is established the place by present.

[0018] this invention solves the above-mentioned technical problem, and it can form to the thickness which can suppress dark-spot growth completely in the upper part of organic electroluminescent element, and aims at offering the reliable organic electroluminescent element which has the protection section [ it is precise and ] which can prevent the invasion of the moisture from the outside, oxygen, etc., and its manufacture method.

[0019]

[Means for Solving the Problem] The organic electroluminescent element of this invention uses the protection section arranged in the element upper part as the laminated-structure object which consists of two or more sorts of matter containing a silicon nitriding oxide. By this composition, the protection section of a thick film can be formed easily, without destroying the element section with stress, and it becomes possible to prevent the invasion of the moisture from the outside, oxygen, etc. completely.

[0020]

[Embodiments of the Invention] The anode plate which pours in an electron hole at least on a substrate transparent [invention of this invention according to claim 1], or translucent, It is the organic electroluminescent element which is equipped with the luminous layer which has a luminescence field, and the cathode which pours in an electron, and has the protection section in the upper part further. It is the laminated-structure object with which the protection section consists of two or more sorts of matter, and is characterized by using a silicon nitriding oxide for a part of protection section [at least]. Since it becomes possible to prevent penetration of the moisture from the outside, oxygen, etc. completely by the thick-film-ized protection section, without destroying the element section, the reliable organic electroluminescent element which

suppressed growth of a dark spot can be obtained.

[0021] Since stress is small compared with SiO<sub>2</sub> or SiN, this silicon nitriding oxide can suppress the influence on a device low. Moreover, the moisture permeability SiO<sub>2</sub> is also excelled and it is the the best for closure of the organic electroluminescent element which needs high moisture resistance.

[0022] However, although the stress of SiON is small, since it is very difficult, forming a thick film required for organic electroluminescent element alone needs to form the protection section in combination with other materials.

[0023] In a claim 1, are characterized by the protection section being the laminated-structure object of a silicon nitriding oxide and a layer with internal stress smaller than it, and low moisture permeation-ization of the protection section becomes with a silicon nitriding oxide, thick-film-ization is attained with the matter with internal stress small again, and invention of this invention according to claim 2 can obtain the reliable organic electroluminescent element which suppressed growth of a dark spot.

[0024] In claims 1 and 2, invention of this invention according to claim 3 is characterized by the protection section being the laminated-structure object of the organic substance and a silicon nitriding oxide, and when

thick-film-ization combines the easy organic substance and a silicon nitriding oxide, it can form the protective coat of a thick film comparatively easily, and it can obtain the reliable organic electroluminescent element which suppressed growth of a dark spot.

[0025] In a claim 3, the organic substance can presuppose that they are polymeric materials invention of this invention according to claim 4, it can form a thick film comparatively easily by the applying method etc., and can obtain the reliable organic electroluminescent element which suppressed growth of a dark spot.

[0026] Invention of this invention according to claim 5 has the size of the protection section larger than the area of an element light-emitting part in claims 1-4. By and the thing for which it is characterized by the area of a silicon nitriding oxide being the largest in the protection section, and an element light-emitting part and protection section formation material are completely covered with the silicon nitriding oxide of low moisture permeation. The reliable organic electroluminescent element which could suppress penetration of the moisture from a protection section edge, and suppressed growth of the field non-emitting light can be obtained.

[0027] In claims 1-5, invention of this invention according to claim 6 is characterized by forming a silicon nitriding oxide by the efficient consumer

response plasma sputtering method or the efficient consumer response plasma CVD method, without destroying the element section, since it is possible to form a low permeable film at low temperature, is stabilized and can form the protection section.

[0028] Glass transparent or translucent as a substrate of the above-mentioned organic electroluminescent element, PET (polyethylene terephthalate), a polycarbonate, an amorphous polyolefine, etc. can use. Furthermore, the thing and flexible substrate which have the flexibility which made such material the thin film are sufficient. In addition, in this invention, transparency or a translucent definition shows the transparency of the grade which does not bar a check by looking of luminescence by organic electroluminescent element.

[0029] Moreover, as an anode plate, ITO, ATO (SnO<sub>2</sub> which doped Sb), AZO (ZnO which doped aluminum), etc. are used.

[0030] Moreover, which structure of the two-layer structure of an electron hole transporting bed, a luminous layer or a luminous layer, and an electronic transporting bed and the three-tiered structure of an electron hole transporting bed, a luminous layer, and an electronic transporting bed is sufficient as an organic thin film layer besides the monolayer structure of only a luminous layer. however -- the case of such a two-layer structure or a three-tiered



structure -- an electron hole transporting bed and an anode plate -- or a laminating is carried out and it is formed so that cathode may touch an electronic transporting bed

[0031] Moreover, what has a fluorescence property in a visible region, and consists of a good fluorescent substance of membrane formation nature as a luminous layer is desirable. Besides Alq3 or a Be-benzo quinolinol (BeBq2), it is 2 and 5-screw (5, 7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl). 1, 3, 4-thiadiazole, A 4 and 4'-screw (5, 7-BENCHIRU-2-benzoxazolyl) stilbene, 4 and 4' screw [ ] [5 and 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl] stilbene, 2, 5-screw (5, 7-G t-BENCHIRU-2-benzoxazolyl) thio fin, 2, 5-screw ([5-alpha and alpha-dimethyl benzyl]-2-benzoxazolyl) thiophene, 2, 5-screw [5 and 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3, 4-diphenyl thiophene, 2, 5-screw (5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene, A 4 and 4'-screw (2-benzo OKISAIZORIRU) biphenyl, 5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzo OKISAIZORIRU) phenyl] vinyl] benzo OKISAIZORIRU, Benzo oxazole systems, such as 2-[2-(4-chlorophenyl) vinyl] [1 and 2-naphth d] oxazole, 2 2' -(p-phenylenedivinylene)- Benzothiazole systems, such as a screw benzothiazole, A 2-[2-[4-(2-benzo imidazolyl) phenyl] vinyl] benzimidazole, Fluorescent brighteners,

such as benzimidazole systems, such as 2-[2-(4-carboxyphenyl) vinyl] benzimidazole Tris (eight quinolinol) aluminum, screw (eight quinolinol) magnesium, Screw ([BENZO f]-eight quinolinol) zinc, a screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (eight quinolinol) indium, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, An eight-quinolinol lithium, a tris (5-chloro-eight quinolinol) gallium, Metal chelate-ized oxy-NOIDO compounds, such as 8-hydroxyquinoline system metal complexes, such as screw (5-chloro-eight quinolinol) calcium and poly [zinc-screw (8-hydroxy-5-KINORI nonyl) methane], and dilithium EPINDORI dione 1, 4-screw (2-methyl styryl) benzene, 1, 4-(3-methyl styryl) benzene, 1, 4-screw (4-methyl styryl) benzene, JISUCHIRIRU benzene, 1, 4-screw (2-ethyl styryl) benzene, 1, 4-screw (3-ethyl styryl) benzene, Styryl benzenoid compounds, such as a 1 and 4-screw (2-methyl styryl) 2-methylbenzene 2, 5-screw (4-methyl styryl) pyrazine, 2, 5-screw (4-ethyl styryl) pyrazine, 2 and 5-screw [2-(1-naphthyl) vinyl] pyrazine, 2, 5-screw (4-methoxy styryl) pyrazine, JISUCHIRU pyrazine derivatives, such as 2 and 5-screw [2-(4-biphenyl) vinyl] pyrazine, 2, and 5-screw [2-(1-pyrenyl) vinyl] pyrazine A NAFUTARU imide derivative, a perylene derivative, an OKISA diazole derivative, an aldazine

derivative, a cyclopentadiene derivative, a styryl amine derivative, a coumarin system derivative, an aromatic JIMECHIRI DIN derivative, etc. are used. Furthermore, an anthracene, a salicyte, a pyrene, a coronene, etc. are used.

[0032] As an electron hole transporting bed, hole mobility is high and are transparent. the good thing of membrane formation nature preferably moreover, besides TPD A porphin, tetraphenylporphine copper, a phthalocyanine, a copper phthalocyanine, Porphyrin compounds, such as titanium phthalocyanine oxide, and 1 and 1-screw {4-(G P-tolylamino) phenyl} cyclohexane, 4, 4', a 4"-trimethyl triphenylamine, N and N, N', N'-tetrakis (P-tolyl)-P-phenylenediamine, 1-(N and N-G P-tolylamino) naphthalene, 4, a 4'-screw (dimethylamino) -2-2'-dimethyl triphenylmethane color, N, N, N', the N'-tetrapod phenyl -4, a 4'-diamino biphenyl, N, N'-diphenyl [ - 4 4'-diamine, ] - N, N'-G m-tolyl -4, N, and N-diphenyl - N, the N'-screw (3-methylphenyl) -1, 1' Aromatic tertiary amines, such as a 4'-diamino biphenyl and N-phenyl carbazol Stilbene compounds, such as a 4-G P-tolylamino stilbene and 4-(G P-tolylamino)-4'-[4-(G P-tolylamino) styryl] stilbene A triazole derivative, an OKISAJIZAZORU derivative, and an imidazole derivative, The poly aryl alkane derivative, a pyrazoline derivative, and a pyrazolone derivative, A

phenylenediamine derivative, an annealing amine derivative, and an amino substitution chalcone derivative, an oxazole derivative, a styryl anthracene derivative, and full -- me -- non -- a derivative -- A hydrazone derivative, a silazane derivative, a polysilane system aniline system copolymer, macromolecule oligomer, a styryl amine compound, an aromatic JIMECHIRI DIN system compound, and organic materials, such as poly 3-methylthiophene, are used. Moreover, the electron hole transporting bed of the macromolecule dispersed system which distributed the organic material for low-molecular electron hole transporting beds is also used into macromolecules, such as a polycarbonate. [0033] Moreover, as an electronic transporting bed, OKISA diazole derivatives, such as 1 and 3-screw (4-tert-buthylphenyl - 1, 3, 4-oxadiazolyl) phenylene (OXD-7), an anthra quinodimethan derivative, a diphenyl quinone derivative, etc. are used.

[0034] Moreover, as cathode, the low metal or low alloy of a work function is used, and aluminum alloys, such as Mg alloys, such as metals, such as aluminum, In, Mg, and Ti, and an Mg-Ag alloy, a Mg-In alloy, and an aluminum-Li alloy, a aluminum-Sr alloy, an aluminum-Ba alloy, etc. are used.

[0035] Hereafter, the form of operation of this invention is explained in detail.

[0036] (Form 1 of operation) The organic

electroluminescent element in the form of 1 operation of this invention is described.

[0037] Drawing 1 is the important section cross section of the organic electroluminescent element in the form of 1 operation of this invention.

[0038] In drawing 1, with the conventional example explained by the Prior art, fundamentally, since a substrate 1, an anode plate 2, the organic thin film layer 3, the electron hole transporting bed 4, a luminous layer 5, and cathode 6 are the same, they attach the same sign, and they omit explanation. Moreover, 9 is the protection section and is the laminated-structure object of an organic material 7 and the silicon nitriding oxide (SiON) 8.

[0039] As shown in drawing 1, the organic electroluminescent element of components other than the protection section, the forming method, etc. in the form of this operation is almost the same as that of the conventional element.

[0040] That the organic electroluminescent element in the form of this operation differs from the conventional example is the point that the protection section prepared in the cathode upper part serves as an organic material and a laminated-structure object of a silicon nitriding oxide (SiON). It becomes possible to thick-film-ize the protection section, without this destroying organic electroluminescent element with stress etc., and the reliable

organic electroluminescent element which suppressed growth of a dark spot can be obtained.

[0041] In addition, in the form of this operation, although the case of the two-layer structure where an organic thin film layer consists of an electron hole transporting bed and a luminous layer was explained, especially about the structure, it is not limited to this as mentioned above.

[0042] Although only the case of the two-layer structure which consists of an organic material and a silicon nitriding oxide (SiON) about the composition of the protection section similarly was explained. If it is not limited to this especially about the composition and can be compatible in thick-film-izing and low moisture permeability, an organic material / silicon nitriding oxide (SiON) / organic material, Composition, such as a three-tiered structure of a silicon nitriding oxide (SiON) / organic material / silicon nitriding oxide (SiON), turn, etc. may be what things.

[0043] Moreover, in low stress, as long as thick-film-izing is possible for polymeric materials, such as a component of organic electroluminescent element mentioned above as an organic material used for this protection section, and the poly PARAKI silylene, a poly chloro PARAKI silylene, a polyimide, etc., they may be what things.

[0044] (Form 2 of operation) The organic electroluminescent element in the form of

1 operation of this invention is described.

[0045] Drawing 2 is the important section cross section of the organic electroluminescent element in the form of 1 operation of this invention.

[0046] In drawing 2, since a substrate 1, an anode plate 2, the organic thin film layer 3, the electron hole transporting bed 4, a luminous layer 5, and cathode 6 are the same as that of the conventional example, the same sign is attached and explanation is omitted. Moreover, like the form 1 of operation, 9 is the protection section and consists of a laminated-structure object of an organic material 7 and the silicon nitriding oxide (SiON) 8.

[0047] As shown in drawing 2, it also sets in the form of this operation and the organic electroluminescent element of components other than the protection section, the forming method, etc. is the same as that of the conventional element.

[0048] It is the point which area is large and the protection section which it prepared in the cathode upper part that the organic electroluminescent element in the form of this operation differs from the conventional example has covered to an element edge rather than the protection section formation material of others [ oxide / silicon nitriding / (SiON) / of a parenthesis ] by being an organic material and the laminated-structure object of a silicon nitriding oxide (SiON). This is enabled to suppress not only the

moisture penetration from the element upper part but the penetration from an edge, and the reliable organic electroluminescent element which suppressed not only growth of a dark spot but growth of a luminescence side edge the field non-emitting light can be obtained.

[0049] In addition, in the form of this operation, although the case of the two-layer structure where an organic thin film layer consists of an electron hole transporting bed and a luminous layer was explained, especially about the structure, it is not limited to this as mentioned above.

[0050] Although only the case of the two-layer structure which consists of an organic material and a silicon nitriding oxide (SiON) about the composition of the protection section similarly was explained If it is not limited to this especially about the composition and can be compatible in thick-film-izing and low moisture permeability, an organic material / silicon nitriding oxide (SiON) / organic material, Composition, such as a three-tiered structure of a silicon nitriding oxide (SiON) / organic material / silicon nitriding oxide (SiON), turn, etc. may be what things.

[0051]

[Example] (Example 1) the ITO film top after forming the ITO film of 160nm of thickness on a glass substrate by the sputtering method -- resist material

(Tokyo adaptation shrine make, OFPR-800) -- the spin coat method -- applying -- a resist film with a thickness of 10 micrometers -- forming -- a mask -- negatives were exposed and developed and patterning of the resist film was carried out to the predetermined configuration Next, this glass substrate was immersed into 50% of hydrochloric acid at 60 degrees C, after \*\*\*\*\*ing the ITO film of a portion with which the resist film is not formed, the resist film was also removed and the glass substrate with which the anode plate which consists of an ITO film of a predetermined pattern was formed was obtained.

[0052] Next, ultrasonic cleaning for [ it twists this glass substrate in a detergent (fruity chemistry company make, semi coculine) ] 5 minutes, Ultrasonic cleaning for [ it is based on pure water ] 10 minutes, ultrasonic cleaning for [ it is based on the solution which mixed hydrogen peroxide solution 1 and water 5 to aqueous ammonia 1 (volume ratio) ] 5 minutes, After carrying out washing processing at the order of ultrasonic cleaning for [ it is based on 70-degree C pure water ] 5 minutes, the moisture which adhered to the glass substrate in the nitrogen blower was removed, and it heated and dried at 250 more degrees C.

[0053] Next, TPD was formed in the front face by the side of the anode plate of a glass substrate by about 50nm thickness

as an electron hole transporting bed within the resistance heating vacuum evaporationo equipment decompressed to the degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  or less Torr.

[0054] Next, Alq3 was similarly formed by about 60nm thickness as a luminous layer on the electron hole transporting bed within resistance heating vacuum evaporationo equipment. In addition, both the evaporation rates of TPD and Alq3 were 0.2 nm/s.

[0055] Next, cathode was similarly formed by 150nm thickness within resistance heating vacuum evaporationo equipment by making into the source of vacuum evaporationo the aluminum-Li alloy which contains 15at(s)% Li on a luminous layer.

[0056] In the upper part of this organic electroluminescent element, the photoresist epoxy resin (three bond company make, 30Y-296G) was applied to arbitrary thickness with the spin coat method or screen printing, and the resin was hardened in the high-pressure mercury lamp after that. The element which furthermore carried out 0.5-micrometer laminating of the silicon nitriding oxide (SiON) to the upper part by the efficient consumer response plasma sputtering method was formed.

[0057] In addition, membrane formation conditions are microwave power (microwave power) =300W, RF power =100W, quantity-of-gas-flow (Ar)

=16sccm, and Flow so that membranous internal stress may become small. Rate Ratio It was referred to as  $O_2/(N_2+O_2) = 0.05$ .

[0058] Thus, about the obtained element, the result which investigated the relation between protection section composition and its thickness, and luminescence stability and the number of dark spots which grows is shown in (Table 1).

[0059]

[Table 1]

エポキシ層膜厚 ( $\mu m$ )	0	0	0.5	(SiON) 2 was large compared with the
SiON膜厚 ( $\mu m$ )	0	0.5	0.5	0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
発光安定性	○	○	○	epoxy resin, and two kinds of elements of
成長ダークスポット数	x	x	x	thing $\Delta \rightarrow \bigcirc$ by which the element edge is

[0060] By thickening thickness of the protection section with the element which protected with the epoxy resin + silicon nitriding oxide (SiON), the number of dark spots which grows decreased and the effect was especially remarkable in 5 micrometers or more so that clearly from the result of (Table 1).

[0061] Moreover, although luminescence stability was also examined, even if it thickened resin thickness, there was no bad influence to the element sections, such as a short circuit and exfoliation, and light was able to be emitted for it stable.

[0062] Furthermore, in what set thickness of the protection section to 10 micrometers or more, it became possible to suppress growth of a dark spot nearly

completely.

[0063] After forming organic electroluminescent element like an example 1, (Example 2) (1) It protects with an epoxy resin (9.5 micrometers) + silicon nitriding oxide (SiON) (0.5 micrometers). The area of an epoxy resin compares with a silicon nitriding oxide (SiON). A large thing, (2) It protects with an epoxy resin (9.5 micrometers) + silicon nitriding oxide (SiON) (0.5 micrometers).

The area of a silicon nitriding oxide (SiON) 2 was large compared with the epoxy resin, and two kinds of elements of thing  $\Delta \rightarrow \bigcirc$  by which the element edge is completely covered with the silicon nitriding oxide (SiON) were produced.

[0064] The above element was saved under the environment of 60-degree-C90%RH, and it investigated about the relation between the composition of the protection section, a configuration, and growth of a dark spot, and a luminescence side edge the field non-emitting light. A result is shown in (Table 2).

[0065]

[Table 2]

[0066] In which element, irrespective of the size of SiON, the moisture penetration from the element upper part is suppressed nearly completely, and growth of a dark spot was not seen 1000 hours after so that clearly from the result of (Table 2).

[0067] On the other hand, about growth of the field by the moisture penetration from a luminescence side edge non-emitting light, with the element with which the area of SiON is small and the element edge is not covered by SiON even if it is epoxy resin +SiON, moisture advanced gradually and growth of the field non-emitting light was checked.

[0068] On the other hand, even if it was the same epoxy resin +SiON, the area of SiON is larger than an epoxy resin, in preservation prolonged with the element completely covered by SiON, penetration of moisture does not have an element edge, and growth of the field non-emitting light was not seen, either.

[0069]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it can form in the upper part of organic electroluminescent element to the thickness which can suppress growth of a dark spot completely, and it becomes possible to offer reliable organic electroluminescent element and its manufacture method by preparing the protection section [ it is precise and ] which can prevent penetration of the

moisture from the outside, oxygen, etc.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The important section cross section of the organic electroluminescent element in the gestalt of 1 operation of this invention

[Drawing 2] The important section cross section of the organic electroluminescent element in the gestalt of 1 operation of this invention

[Drawing 3] The important section cross section of the conventional organic electroluminescent element

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Anode Plate
- 3 Organic Thin Film Layer
- 4 Electron Hole Transporting Bed
- 5 Luminous Layer
- 6 Cathode
- 7 Organic Material
- 8 Silicon Nitriding Oxide (SiON)
- 9 Protection Section